

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006681

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)IntCl.

H01M 4/52
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58

(21)Application number : 11-169850

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 16.06.1999

(72)Inventor : HATANAKA TATSUYA
SHIGA TORU

(54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF THE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active material for lithium secondary battery equipped with a negative electrode having a very small internal resistance by using Ag particulates of good electric conductivity as an aid agent for electric conductivity of carbon particles and generating a special dispersion form of Ag particulates relative to the carbon particles.

SOLUTION: This negative electrode active material is formed from a number of carbon particles having particles sizes from several to several tens microns and a number of Ag particulates having particle sizes of sub-micron order attached to the surface of the carbon particles, wherein part of the Ag particulates form a cluster and are attached to the carbon particles while the remainder are dispersed and attached to the carbon particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(3)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6681

(P2001-6681A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	4/62 Z 5 H 0 0 3
	4/02		4/02 D 5 H 0 1 4
	4/04		4/04 A
	4/58		4/58

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-169850

(22) 出願日 平成11年6月16日 (1999.6.16)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 畑中 達也

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭素質粒子の導電助材として、導電性の良好なA g微粒子を採用するとともに、この炭素質粒子に対するA g微粒子の分散形態を特殊な形態とすることにより、極めて内部抵抗の小さな負極を構成することのできるリチウム二次電池用負極活物質を提供する。

【解決手段】 負極活物質を、数〜数十ミクロンの粒径をもつ無数の炭素質粒子と、該炭素質粒子の表面に付着したサブミクロンオーダーの粒径を持つ無数のA g微粒子とを含んでなり、前記A g微粒子の一部は、クラスタを形成して前記炭素質粒子に付着し、前記A g微粒子の残部は、分散して前記炭素質粒子に付着しているように構成する。

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数〜数十ミクロンの粒径をもつ無数の炭素質粒子と、該炭素質粒子の表面に付着したサブミクロンオーダーの粒径を持つ無数のA_g微粒子とを含んでなり、

前記A_g微粒子の一部は、クラスタを形成して前記炭素質粒子に付着し、

前記A_g微粒子の残部は、分散して前記炭素質粒子に付着していることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記クラスタは、数〜数百個の前記A_g微粒子が凝集して形成されている請求項1に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記クラスタが付着している前記炭素質粒子の数量は、炭素質粒子全体数量の0.1〜10%に相当する数量である請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記炭素質粒子の総重量と前記A_g微粒子の総重量との比は、99.5:0.5〜95:5である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 数〜数十ミクロンの粒径をもつ無数の炭素質粒子と、該炭素質粒子の表面に付着したサブミクロンオーダーの粒径を持つ無数のA_g微粒子とを含んでなり、前記A_g微粒子の一部は、クラスタを形成して前記炭素質粒子に付着し、前記A_g微粒子の残部は、分散して前記炭素質粒子に付着しているリチウム二次電池用負極活物質の製造方法であって、

硝酸銀アンモニウム水溶液とアルコールとの混合溶液に前記炭素質粒子の粉末が分散している分散溶液を調製する分散溶液調製工程と、

前記分散溶液にホルムアルデヒド水溶液を加え、前記A_g微粒子を前記炭素質粒子の表面に還元析出させる析出工程とを含んでなることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・放出現象を利用したリチウム二次電池に用いる負極活物質およびその製造方法に関し、特に内部抵抗の小さなリチウム二次電池を構成することのできる負極活物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器等の分野では、高エネルギー密度であるとの理由から、リチウムの吸蔵・放出現象を利用したリチウム二次電池が既に実用化され、広く普及するに至っている。また一方で、環境問題、資源問題等から、電気自動車への期待が高まり、自動車の分野では、この電気自動車用電源としてリチウム電池を採用する試

みも始まっている。

【0003】 特に、電気自動車電源、電力貯蔵システム等に用いる大容量二次電池の場合、エネルギー密度が高いことに加え、高出力であることが期待される。出力密度の高い二次電池を得ようとする場合、電池の内部抵抗を低く抑えることが必要となってくる。電池の内部抵抗を増加させる要因は、正極および負極の電極内部、電極から外部端子までの集電部等様々な箇所に存在し、それらの1つ1つを小さく抑えることが必要となる。

10 【0004】 活物質にリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を用いたリチウム二次電池の負極は、粉末状の炭素材料を結着剤で繋ぎ止めて形成される。このような炭素負極を使用するリチウム二次電池にあっても、負極に起因する内部抵抗は存在する。炭素負極では、充放電に伴って、炭酸リチウム等を主成分とした非電子伝導性の被膜がその表面に形成され、この被膜の成長により活物質粒子間の集電が困難となる。このことが、炭素負極に起因する電池内部抵抗の増加の主要因となっている。

20 【0005】 従来から、リチウム二次電池の負極に起因する内部抵抗を小さくすることを目的とし、負極活物質に改良を加えた技術として、例えば、以下のものが提案されている。

(1) 特開平8-273702号公報等には、炭素材料からなる粒子に、ヒドラジン、NaBH₄等の還元剤を用いて、微細な金属粒子を均一な分散形態で付着させる技術、(2) 特開平8-45548号公報等には、炭素材料からなる粒子に、数ミクロンの粒径を持つ金属粒子を混合させたものを負極活物質に用いる技術等である。

30 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記(1)の技術においては、分散させて付着させた金属微粒子は、活物質粒子間の集電には寄与するものの、負極内部において導電パスを形成するまでには至っておらず、負極自体の導電性を大きく向上させるものとはなっていない。また、還元剤となるヒドラジン、NaBH₄は、還元力が極めて強く、毒性も高いことから、活物質製造時の安全性に問題を残すものとなっている。

40 【0007】 また、上記(2)に示す技術は、混合させる金属粒子の粒径が大きいため、炭素粒子との接触点が少なく、負極全体から効率よく集電できない。また、十分な導電パスを形成させるためには相当量を混合させなければならず、エネルギー密度の面で問題があり、さらに、炭素粒子と炭素粒子との接触抵抗を軽減させるものとはなっていない。

50 【0008】 本発明は、上記従来技術の抱える問題に鑑み、炭素質粒子の導電助材として、導電性の良好なA_g微粒子を採用するとともに、この炭素質粒子に対するA_g微粒子の分散形態を特殊な形態とすることにより、極めて内部抵抗の小さな負極を構成することのできる負極

活物質を提供することを課題としている。また、本発明は、この本発明の負極活物質を、安価に、安全かつ簡便に製造することのできる製造方法を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、数〜数十ミクロンの粒径をもつ無数の炭素質粒子と、該炭素質粒子の表面に付着したサブミクロンオーダーの粒径を持つ無数のA_g微粒子を含んでなり、前記A_g微粒子の一部は、クラスタを形成して前記炭素質粒子に付着し、前記A_g微粒子の残部は、分散して前記炭素質粒子に付着していることを特徴とする。

【0010】つまり、本発明の負極活物質は、母体となる炭素質粒子と、その表面に、クラスタという凝集形態と、均一に分散した分散形態という2つの形態で付着したA_g微粒子とを含んで構成されるものである。本発明の負極活物質の一例となる負極活物質の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）を、図1、図2に示す。なお、図2のSEM写真は、図1のSEM写真の中央部を拡大したものである。

【0011】図1のSEM写真において、球状の黒いものが炭素質粒子（本例は人造球状黒鉛）であり、点在している白いものが、単独に近い状態で分散した形態のA_g微粒子であり、ある面積を持って白く見える部分が、クラスタ状に凝集した形態のA_g微粒子である。図2に示す写真では、クラスタ状に凝集した形態の様子が明確に判る。

【0012】本発明のリチウム二次電池用負極活物質において、単独に近い状態で均一に分散したA_g微粒子は、炭素質粒子間の電気的接触を助け、炭素質粒子どうしの接触による電気抵抗を小さくする働きを示し、また、クラスタ状のA_g微粒子の部分は、単独に近い状態で分散するA_g微粒子と相俟って、負極内部で導電パスを形成する。このような2つの分散形態を有するA_g微粒子の存在により、本発明の負極活物質を用いた負極は、その負極内部の導電抵抗が小さいものとなる。したがって、その負極を構成要素とするリチウム二次電池は、内部抵抗を小さくすることができ、放電容量が大きく、出力特性の良好な二次電池となる。

【0013】また、本発明の負極活物質の製造方法は、上記本発明の負極活物質を製造するための製造方法であり、硝酸銀アンモニウム水溶液とアルコールとの混合溶液に前記炭素質粒子の粉末が分散している分散溶液を調製する分散溶液調製工程と、前記分散溶液にホルムアルデヒド水溶液を加え、前記A_g微粒子を前記炭素質粒子の表面に還元析出させる析出工程とを含んでなることを特徴とする。

【0014】つまり、本発明の製造方法は、いわゆる銀鏡反応と呼ばれる反応で、溶液からA_gが析出するときの速度を適当な速度に制御することが可能であり、析出

における核生成と粒成長を同時に進行させることで、上述したような一部がクラスタを形成するA_g微粒子の形態を有する負極活物質を、安価にかつ簡便に製造できる。本製造方法では、従来技術で用いていたヒドラジン、NaBH₄という強い還元能力を有する還元剤を使用せず、比較的穏やかな反応を利用するため、その製造方法自体の安全性も高いものとなる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の負極活物質の実施形態、その負極活物質の製造方法である本発明の製造方法の実施形態について説明し、さらにその負極活物質を用いたリチウム二次電池の実施形態について説明する。

【0016】（負極活物質）本発明の負極活物質は、数〜数十ミクロンの粒径をもつ無数の炭素質粒子と、該炭素質粒子の表面に付着したサブミクロンオーダーの粒径を持つ無数のA_g微粒子とを含んでなる。

【0017】炭素質粒子は、リチウム（リチウムイオン）を吸蔵・放出可能なものであればよく、その材料となる物質を特に限定するものではない。用いることのできる炭素質物質には、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、および、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の易黒鉛化性炭素等が挙げられる。

【0018】これらのもののうち、天然および人造の黒鉛は、真密度が高くまた導電性に優れるため、容量が大きく（エネルギー密度の高い）、パワー特性の良好なリチウム二次電池を構成できるという利点がある。この利点を活かしたリチウム二次電池を作製する場合、用いる黒鉛は、結晶性の高いことが望ましく、（002）面の面間隔d₀₀₂が3.4 Å以下であり、c軸方向の結晶子厚みL_cが1000 Å以上のものを用いるのがよい。なお、人造黒鉛は、例えば、易黒鉛化性炭素を2800℃以上の高温で熱処理して製造することができる。この場合の原料となる易黒鉛化性炭素には、コークス、ピッチ類を400℃前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体（メソカーボンマイクロビーズ：MCMB）等を挙げることができる。

【0019】人造黒鉛を使用する場合、上記の黒鉛化メソフェーズ小球体（黒鉛化MCMB）を用いることが望ましい。この黒鉛化MCMBは、球状形態をしていることが特徴であり、比表面積が小さく電解液の分解を最小限に抑え、かつ充填密度の向上に寄与することができる。したがって、黒鉛化MCMBを炭素質粒子に用いれば、サイクル特性がより良好で、エネルギー密度のより高い二次電池が構成できる。また、結晶子がラメラ状に配列し、結晶子端面が粒子表面に露出しているため、黒鉛化MCMBを炭素質粒子に用いれば、充放電時のリチウムの吸蔵・放出がスムーズで、より出力特性に優れた電池を構成できる。

【0020】易黒鉛化性炭素は、一般に石油や石炭から得られるタールピッチを原料としたもので、コークス、MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等が挙げられる。また、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体も用いることができる。易黒鉛化性炭素は、安価な炭素材料であるため、炭素質粒子として用いれば、コスト面で優れたリチウム二次電池を構成できる。これらの中でも、コークスはより低コストであり比較的容量も大きいという利点があり、この点を考慮すれば、コークスを用いるのが望ましい。コークスを用いる場合には、(002)面の面間隔 d_{002} が3.4 Å以上であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が30 Å以下のものを用いるのがよい。

【0021】難黒鉛化性炭素とは、いわゆるハードカーボンと呼ばれるもので、ガラス状炭素に代表される非晶質に近い構造をもつ炭素材料である。一般的に熱硬化性樹脂を炭素化して得られる材料であり、熱処理温度を高くしても黒鉛構造が発達しない材料である。難黒鉛化性炭素には安全性が高く、比較的低コストであるという利点があり、この点を考慮すれば、難黒鉛化性炭素を炭素質粒子に用いるのが望ましい。具体的には、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体等を用いることができる。より望ましくは、(002)面の面間隔 d_{002} が3.6 Å以上であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が100 Å以下のものを用いるのがよい。

【0022】炭素質粒子として、上記、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素等を、1種のを単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。2種以上を混合させる態様としては、例えば、過充電時の安全性を確保しつつ、正極に吸蔵・放出されるリチウムを制限して正極活物質であるリチウム複合酸化物の結晶構造の崩壊を抑制し、サイクル特性をより良好なものとする目的で、黒鉛と難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素等の黒鉛化の進んでいない炭素材料とを混合する場合等が例示できる。なお、炭素質粒子の材料として、このような黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる場合、両者の混合比は、サイクル特性と放電容量とのバランス等、目的とする電池の特性に鑑みて決定すればよい。

【0023】炭素質粒子の粒径は、数〜数十ミクロンとする。より望ましい範囲を、具体的な数値表せば、5 μ m〜80 μ mの粒径の炭素質粒子から構成されるのがよい。さらに望ましい範囲は、平均粒径が15 μ m〜50 μ mであり、全粒子の80%以上がこの範囲内にあるのが望ましい。炭素質粒子の粒径が大きすぎれば、比表面積が減少しすぎて、炭素質粒子への効率のよいリチウムの吸蔵・放出ができなくなるからであり、また、活物質充填密度が小さくなり、負極のエネルギー密度が小さくなるからである。逆に、炭素質粒子の粒径が小さすぎれば、負極を形成させる際の結着剤量を多くしなければならず、負極の導電性を阻害することになるからである。

【0024】炭素質粒子の表面に付着させる微粒子には、Ag微粒子を用いている。これは、Agの電気伝導性が優れている点、電気化学的に安定である点、Pt、Au等の貴金属に比べて安価である点等を考慮したものである。

【0025】Ag微粒子はサブマイクロオーダーの粒径を持つものとする。より望ましい範囲を具体的な数値で示せば、0.1 μ m〜0.5 μ mの粒径を有する微粒子を付着させるのがよい。Ag微粒子の粒径が大きすぎると、十分な電子伝導性を付与するために必要なAgの重量が増加し、エネルギー密度が低下するからであり、逆に小さすぎると、電子伝導性を付与するためのAg粒子のネットワーク形成が困難となるからである。

【0026】Ag微粒子は、単独に近い状態で均一に分散する形態で炭素質粒子に付着しているものと、クラスタを形成するような形態で炭素質粒子に付着しているものとに分けることができる。前述したように、単独に近い状態で均一に分散したAg微粒子は、炭素質粒子どうしの接触による電気抵抗を小さくするように作用し、また、クラスタ状のAg微粒子の部分は、単独に近い状態で分散するAg微粒子と相俟って、負極内部で導電パスを形成するものと考えられる。

【0027】形成されるクラスタの大きさは、数〜数百個のAg微粒子が凝集するものであるが、数十〜数百個のAg微粒子が凝集するものがより望ましい。より望ましいクラスタの大きさの範囲を表現を変えて表せば、1個の炭素質粒子の表面積の5%〜50%を覆う程度の大きさとするのがよい。クラスタが小さすぎる場合は、効率のよい導電パスの形成という点で若干劣り、また大きすぎる場合は、炭素質粒子を覆う割合が大きくなり、炭素質粒子へのリチウムの吸蔵・放出を阻害する可能性があるからである。

【0028】Ag微粒子がクラスタ状に凝集して付着されている炭素質粒子の割合、つまりクラスタが付着している炭素質粒子の数量は、炭素質粒子全体数量の0.1〜10%に相当する数量であることがより望ましい。0.1%未満の場合は、効率のよい導電パスの形成という点で若干劣り、また10%を超える場合は炭素質粒子を覆う割合が大きくなり、炭素質粒子へのリチウムの吸蔵・放出を阻害する可能性があり、また、負極活物質のコスト面で劣るものとなるからである。

【0029】Ag微粒子の炭素質粒子表面へ付着させる割合(付着割合)も、負極活物質としての特性等を左右する。炭素質粒子の総重量とAg微粒子の総重量との比でこの付着割合を定義すれば、炭素質粒子:Ag微粒子=99.5:0.5〜95:5の範囲とすることが望ましい。Ag微粒子の総量が小さすぎる場合は、負極を構成した場合のその負極の内部抵抗を減少させるという点

で性能に劣るものとなり、また、A g 微粒子の総量が大きすぎる場合は、内部抵抗の減少という効果が飽和するにもかかわらず負極活物質のコストが上昇し過ぎるからである。

【0030】（負極活物質の製造方法）上記負極活物質の製造方法は、特に限定されるものではないが、この負極活物質を、安価、簡便、かつ安全に製造できる方法として、以下に、本発明の負極活物質の製造方法を説明する。

【0031】本発明の負極活物質の製造方法は、前述したように銀鏡反応を利用したものであり、硝酸銀アンモニウム水溶液とアルコールとの混合溶液に前記炭素質粒子の粉末が分散している分散溶液を調製する分散溶液調製工程と、この分散溶液にホルムアルデヒド水溶液を加え、A g 微粒子を炭素質粒子の表面に還元析出させる析出工程とを含んでなる。

【0032】分散溶液調製工程で用いる硝酸銀アンモニウム水溶液とは、硝酸銀水溶液にアンモニア水を加えると酸化銀の灰白色沈殿が生じるが、この沈殿物が消失するまでアンモニア水を加えたものをいう。本分散溶液調製工程は、より具体的には、アルコール中に所定量の上記炭素質粒子からなる粉末を浸漬させ、さらに適量の水を加えて攪拌し、さらに所定濃度の硝酸銀水溶液と適量のアンモニア水を加え、攪拌しつつ所定温度に加熱させるように行えばよい。なお、アルコールには、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。

【0033】炭素質粒子と硝酸銀溶液中のA g との重量比が、負極活物質中の上記炭素質粒子へのA g 微粒子の付着割合に関係するため、本分散溶液調製工程において、炭素質粒子と硝酸銀溶液中のA g との重量比を9 : 1 ~ 90 : 10 の範囲とするのが望ましい。

【0034】析出工程は、上記調製した分散溶液の温度を保ちながら、その分散溶液に所定濃度のホルムアルデヒド水溶液の適量を、所定速度で滴下させることによって行う。各種ある還元剤の中からホルムアルデヒドを選択したのは、A g 析出の反応速度を適切な速度とすることができるからである。また、上記硝酸銀溶液の濃度、析出反応させる際の溶液温度、ホルムアルデヒド水溶液の濃度および滴下速度は、炭素質粒子表面に付着するA g 微粒子の粒径および付着形態に影響を与えるため、得ようとする負極活物質におけるA g 微粒子の付着形態に応じて適切なものとするのが好ましい。

【0035】析出工程で、A g 微粒子を付着させた炭素質粒子からなる粉末は、溶液中から取り出し、濾過、水中分散を繰り返した後、乾燥させて負極活物質とする。なお、負極活物質としての炭素質粒子の粒度調整は、その方法を特に限定するものではなく、公知の分級方法で行えばよい。また、粒度調整は分散溶液調製工程前に行っておいてもよく、析出工程完了後に行ってもよい。

【0036】（本発明の負極活物質を用いたリチウム二次電池）本発明の負極活物質を用いたリチウム二次電池は、その負極活物質を用いた負極と、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液とを、主要構成要素として構成される。

【0037】負極は、上記負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅箔等の集電体の表面に塗布乾燥し、電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0038】結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0039】正極は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム箔等の集電体表面に塗布乾燥し、電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0040】正極活物質となるリチウム遷移金属複合酸化物には、4 V 級の電池が構成できるものとして、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム複合酸化物粉状体を用いることができる。この中でも層状岩塩構造の LiCoO_2 は、原料コストが高いものの、合成および取り扱いが容易であり、サイクル特性等の良好な電池を構成できる正極活物質となる。これに対し、層状岩塩構造の LiMnO_2 およびスピネル構造の LiMn_2O_4 は、原料コストが安く、大量の活物質を使用する用途、例えば電気自動車、電力貯蔵システムに用いる二次電池の場合等に、有利なものとなる。

【0041】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。負極の場合と同様、結着剤には、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を用いることができ、また、これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0042】リチウム二次電池を形成する場合、上記正極と負極とを分離し電解液を保持する目的で、正極と負極との間にセパレータを挟装させる。このセパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0043】非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩とし

ては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを併用することもできる。

【0044】リチウム塩を溶解させる有機溶媒には、非プロトン性の有機溶媒を用いる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテルの1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。

【0045】以上のもので構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉してリチウム二次電池を完成させることができる。

【0046】

【実施例】実施例として、上記実施形態に基づく本発明の負極活物質を上記実施形態に基づく本発明の製造方法によって製造し、それを用いてリチウム二次電池を作製した。また、比較例として、析出工程で使用する還元剤を変更して製造した負極活物質、および、Ag微粒子を付着させていない負極活物質を用いて、二次電池を作製した。そして、これらの二次電池についてその特性を評価した。

【0047】〈実施例1〉炭素質材料として、平均粒径 $25\mu\text{m}$ の黒鉛化メソフェーズ小球体(MCMB 25-28:大阪ガスケミカル製)(以下、単に「MCMB」という)を用い、以下の方法にて負極活物質を製造した。

【0048】まず、エタノール 150cc 中にMCMBの粉体を 150g 浸漬させ、これに 350cc のイオン交換水を加えて攪拌した。これに 1M の濃度の硝酸銀溶液 11.8cc と濃度 $25\text{wt}\%$ のアンモニア水 10cc を加え、攪拌しながら、ウォーターバス中で加熱し、溶液温度 50°C の分散溶液を調整した。ちなみに硝酸銀溶液中のAgの量は、MCMB粒子と析出するAg

微粒子との合計重量を $100\text{wt}\%$ としたときの $5\text{wt}\%$ の重量に相当する量となっている。

【0049】次いで、この分散溶液に、濃度 36% のホルムアルデヒド水溶液 20cc を、チューブポンプを用いて滴下速度約 $2\text{cc}/\text{min}$ で滴下し、Agを析出させた。溶液中から、濾過、水中分散を2回繰り返して十分にリンスした後、再度濾過して回収された粉体を、 100°C で12時間乾燥し、ふるいで $53\mu\text{m}$ 以下に分級して負極活物質を得た。

【0050】この負極活物質を、エネルギー分散型X線分光装置(EDX)付きの走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、AgがMCMBの粒子表面に付着していることが確認できた。このときのSEM写真が、前述した図1および図2に示す写真である。Ag微粒子が単独に近い状態で均一に分散して付着したMCMB粒子に混じって、その表面を部分的に覆うようなクラスタを形成してAg微粒子が付着しているMCMB粒子が確認できる。SEM写真の詳細な解析から、クラスタにより部分的に被覆されたMCMB粒子の数量は、MCMB粒子全体数の約 2% に相当することが確認でき、1つのクラスタは数〜数百個のAg微粒子から形成されていることが確認できた。また、この場合の最終的に得られた負極活物質中のAgは、組成分析により、 $2.5\text{wt}\%$ であることが判った。

【0051】リチウム二次電池の負極は、以下のようにして作製した。まず、上記負極活物質 95 重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を 5 重量部配合し、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加し、真空混練機で混練してペースト状の負極合材を得た。この負極合材を銅箔製負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス、裁断して、電極面積 $56\text{mm} \times 500\text{mm}$ のシート状の負極を作製した。

【0052】正極は以下のようにして作製した。正極活物質には、組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ で表されるスピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を用いた。この正極活物質 86 重量部に、導電材として人造黒鉛を 10 重量部、結着剤としてPVDFを 4 重量部配合し、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加し、真空混練機で混練してペースト状の正極合材を得た。この正極合材をアルミニウム箔製負極集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレス、裁断して、電極面積 $54\text{mm} \times 450\text{mm}$ のシート状の正極を作製した。

【0053】上記正極および負極を、ポリエチレン製セパレータを介して捲回し、ロール状の電極体を形成させた。この電極体を、集電処理して、直径 $18\text{mm}\phi$ 、長さ 65mm の18650型電池缶に、非水電解液とともに収納し、密閉して円筒型二次電池を完成させた。なお、非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比 $3:7$ の割合で混合した混合溶媒に、電解質として LiPF_6 を 1M の濃度で溶解させた

ものを用いた。

【0054】〈実施例2〉上記実施例1と比較してAg微粒子の複合割合（全MCMB粒子に対する全Ag微粒子の重量比）が異なる負極活物質を用いた二次電池である。実施例1の負極活物質の製造において、1M硝酸銀溶液の量を11.8ccと、濃度25wt%のアンモニア水の量を20ccとし、濃度36%のホルムアルデヒド水溶液の量を40ccをすることで、Ag微粒子の複合割合が仕込みで10wt%の負極活物質を製造した。

【0055】クラスタにより部分的に被覆されたMCM-B粒子の数量は、MCMB粒子全体数の約4%に相当し、実施例1のものと比較して多くなっていることが確認でき、また、1つのクラスタは数〜数百個のAg微粒子から形成されており、その大きさが実施例1のものと大差ないことも確認できた。組成分析の結果、Agは、5wt%含まれていることが判った。なお、負極活物質を除くリチウム二次電池の他の構成要素については、実施例1の場合と同様である。

【0056】〈比較例1〉実施例1の場合の負極活物質の製造において、分散溶液を加熱することなく、室温の状態で析出工程を行った。溶液を入れた容器内壁にAgは析出したものの、MCMB粒子にはAg微粒子が殆ど付着しないことが確認できた。

【0057】〈比較例2〉実施例1の場合の負極活物質の製造において、濃度36%のホルムアルデヒド水溶液に代えて、濃度0.56Mのグルコース水溶液100ccを還元剤に用いて負極活物質の製造を行った。比較例1の場合と同様、溶液を入れた容器内壁にAgは析出したものの、MCMB粒子にはAg微粒子が殆ど付着しないことが確認できた。

【0058】〈比較例3〉実施例1の場合の負極活物質の製造において、濃度36%のホルムアルデヒド水溶液*

*に代えて、濃度0.5MのNaBH₄水溶液100ccを還元剤に用いて負極活物質の製造を行った。得られた負極活物質は、SEM観察から、クラスタ状のAg微粒子により部分的に被覆されたMCMB粒子の存在は認められず、実施例1の場合のものより若干高い密度で、Ag微粒子が単独に近い状態で均一に分散していることが確認された。この負極活物質を用い、他の構成要素を実施例1の場合と同様なものとして、リチウム二次電池を作製した。

【0059】〈比較例4〉実施例1の場合に使用したMCMBの粒子のみからなる負極活物質を用いてリチウム二次電池を作製した。なお、負極活物質を除くリチウム二次電池の他の構成要素については、実施例1の場合と同様である。

【0060】〈作製したリチウム二次電池の特性評価〉上記実施例1、実施例2、比較例3、比較例4のリチウム二次電池に対して充放電試験を行い、電池の放電容量および直流内部抵抗を測定した。なお、併せて1kHzの交流内部抵抗も測定した。

【0061】充放電試験は、上限電圧4.2V、下限電圧3.0Vの範囲の定電流充放電法により行った。それぞれの二次電池に対して、充放電時の電流密度を0.25mA/cm²、1mA/cm²とする2つの条件の下で行った。電池の直流内部抵抗は、充放電時の平均充電電圧と平均放電電圧との差を充放電時の電流値の2倍の値で除することによって求めた。

【0062】それぞれの充放電電流密度条件におけるそれぞれの二次電池の、正極活物質単位重量当たりの放電容量、直流内部抵抗値、および1kHzの交流内部抵抗値を下記表1に示す。

【0063】

【表1】

	放電容量 (mAh/g)		直流抵抗 (Ω)		交流抵抗 (Ω)
	0.25mA/cm ²	1mA/cm ²	0.25mA/cm ²	1mA/cm ²	
実施例1	102	90	0.194	0.199	0.037
実施例2	102	90	0.168	0.203	0.038
比較例3	102	88	0.195	0.210	0.038
比較例4	98	79	0.287	0.222	0.040

上記表1から明らかなように、Ag微粒子の存在しない負極活物質を用いた比較例4の二次電池に対して、本発明の負極活物質を用いた実施例1および実施例2の二次電池は、放電容量が大きく、電池の内部抵抗の小さい二

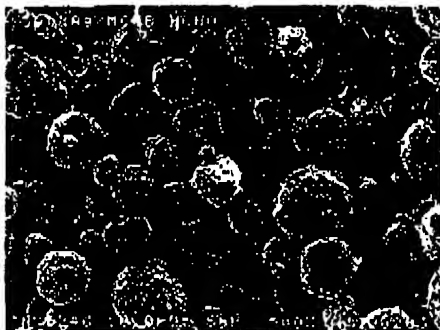
次電池となることが確認できる。また、Ag微粒子がクラスタを形成していない負極活物質を用いた比較例3の二次電池と比較した場合、本発明の負極活物質を用いた実施例1および実施例2の二次電池は、電流密度の大き

い、いわゆる高出力での充放電において、放電容量が大きく、電池の直流内部抵抗が小さいことが判る。このことは、負極内部において、クラスタを形成して付着しているAg微粒子が、有効な導電パスを形成していることをよく示した結果といえる。

【0064】

【発明の効果】本発明の負極活物質は、炭素質粒子表面に、単独に近い状態で均一に分散する形態およびクラスタを形成する形態の2つの形態のAg微粒子を付着させたものである。このことにより、本負極活物質は、炭素質粒子間の接触抵抗が小さく、有効な導電パスを内部に持つ負極を構成することのできる活物質となる。その結果、本負極活物質を用いたリチウム二次電池は、内部抵抗の小さい、放電容量の大きなリチウム二次電池となる。

【図1】



＊る。

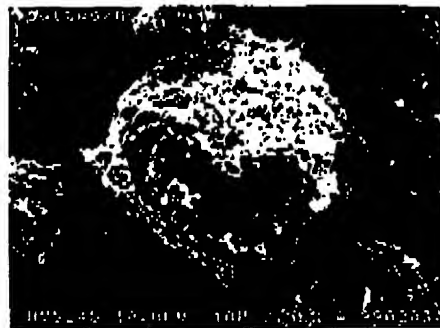
【0065】また、本発明の負極活物質の製造方法は、ホルムアルデヒドという比較的緩やかに反応を進行させる還元剤を用いて、炭素質粒子表面にAg微粒子を析出して付着させるものである。本発明の製造方法によれば、上記2つの形態でAg微粒子が付着した本発明の負極活物質を、安価に、簡便に、かつ安全に製造できることとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の負極活物質の一例についてのSEM写真を示す。

【図2】 図1に示されたSEM写真の中央部を拡大して示す。

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年6月24日（1999. 6. 24）

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

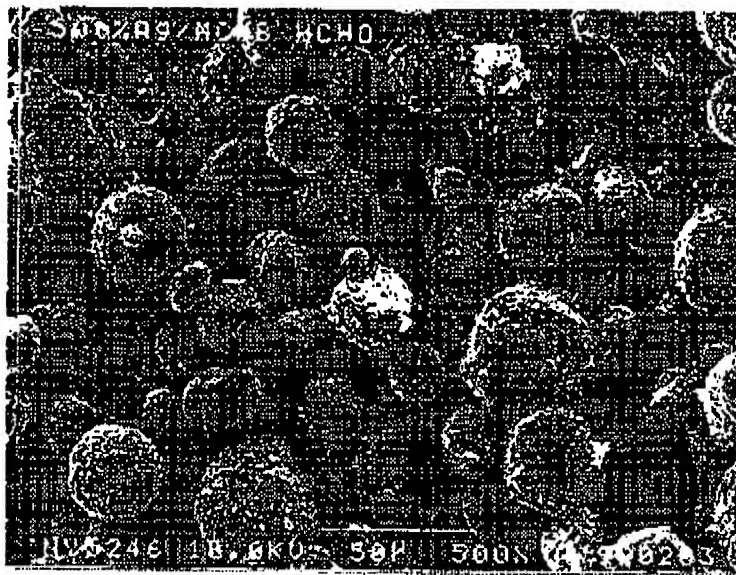
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

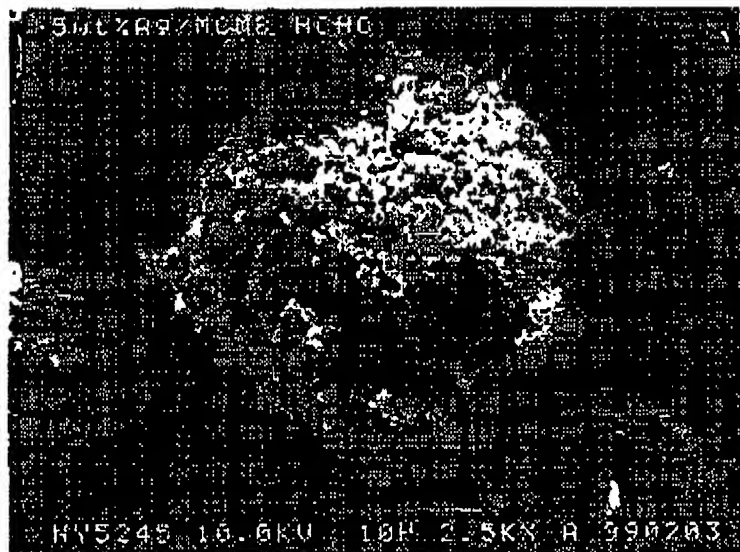
【補正対象項目名】図2

* 【補正方法】変更

【補正内容】

* 【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA04 BA03 BA07 BB01
 BB02 BB14 BC01 BC05 BD02
 BD04
 5H014 AA02 BB06 BB11 CC01 EE05
 EE08 HH01

BEST AVAILABLE COPY